

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11067273 A**

(43) Date of publication of application: **09.03.99**

(51) Int. Cl

H01M 10/40

H01M 2/16

H01M 2/18

(21) Application number: **09225103**

(71) Applicant: **TOSHIBA CORP**

(22) Date of filing: **21.08.97**

(72) Inventor: **SUZUKI NOBUKAZU
IYASU KYOTARO**

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

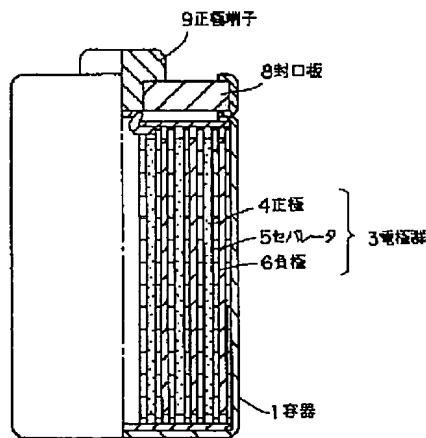
sealing plate 8.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery capable of preventing a drop of a battery performance due to repetition of charge and discharge, and excellent in a charge and discharge characteristic.

SOLUTION: A positive electrode active material of a lithium compound oxide powder and a binder are bonded to a metal thin film to compose a positive electrode 4. Lithium, a lithium alloy or a lithium ion storing and emitting negative electrode active material, and a binder are bonded to a metal thin film to compose a negative electrode 6. An electrolyte of a gel-like electrolyte impregnated type polymer electrolyte is contained to pore insides and a surface of a porous film to form a separator 5. A coil-like member for an electrode group 3 is formed by winding the positive electrode 4 and the negative electrode 6 via the separator 5. The coil-like member is contained into a battery container 1, impregnated with an electrolyte prepared by dissolving an ionically dissociatable lithium salt in a non-aqueous solvent, and sealed with a



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-67273

(43)公開日 平成11年(1999)3月9日

(51)Int.Cl.⁶H 01 M 10/40
2/16
2/18

識別記号

F I

H 01 M 10/40
2/16
2/18B
P
Z

審査請求 未請求 請求項の数7 O.L (全7頁)

(21)出願番号 特願平9-225103

(22)出願日 平成9年(1997)8月21日

(71)出願人 000003078
株式会社東芝
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 鈴木 信和
神奈川県川崎市川崎区浮島町2番1号 株式会社東芝浜川崎工場内

(72)発明者 居安 巨太郎
神奈川県川崎市川崎区浮島町2番1号 株式会社東芝浜川崎工場内

(74)代理人 弁理士 木内 光春

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 充放電の繰り返しによる電池性能の低下を防止でき、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウム複合酸化物粉末である正極活物質及びバインダーを金属薄膜に接着して正極4を構成する。リチウム、リチウム合金又はリチウムイオンを吸蔵・放出する負極活物質及びバインダーを金属薄膜に接着して負極6を構成する。多孔質膜の孔内及び表面に、ゲル状の電解液含浸型高分子電解質の電解液を含有させて、セパレータ5を構成する。正極4と負極6とをセパレータ5を介して巻回することにより、電極群3としてのコイル状物を構成する。このコイル状物を、電池容器1内に収容し、非水溶媒にイオン解離性のリチウム塩を溶解した電解液を含浸し、封口板8によって封口する。

	多孔質膜セパレータ 種類 厚さ (μm) 空孔率 (%)			高分子化合物	電池	500サイクルでの 放電容量保持率 (%)
	第1実施例	ポリエチレン 微孔フィルム	3.0	5.0		
第2実施例	"	"	"	ポリアクリロニトリル	B	84
第3実施例	"	"	"	ポリメタクリル酸メチル	C	82
第4実施例	"	"	"	ポリビニレンカーボネート	D	80
第5実施例	ポリアミド 不織布	5.0	6.0	ポリエチレンオキサイド	E	82
第6実施例	"	"	"	ポリアクリロニトリル	F	82
第7実施例	"	"	"	ポリメタクリル酸メチル	G	79
第8実施例	"	"	"	ポリビニレンカーボネート	H	78
第1比較例	ポリエチレン 微孔フィルム	3.0	5.0	——	a	58
第2比較例	ポリフミド 不織布	5.0	6.0	——	b	95
第3比較例	ポリエチレン 微孔フィルム	1.0	6.0	ポリエチレンオキサイド	c	/
第4比較例	ポリエチレン 微孔フィルム	2.0	5.0	ポリエチレンオキサイド	d	/
第5比較例	ポリエチレン 微孔フィルム	3.0	2.0	ポリエチレンオキサイド	e	/

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム、リチウム合金又はリチウムイオンを吸収・放出する化合物からなる負極と、リチウム複合酸化物粉末を活物質とする正極と、前記正極及び前記負極の間に介在する正負極分離用のセパレータと、非水溶媒にイオン解離性のリチウム塩を溶解した電解液とを、電池容器内に収容したリチウム二次電池において、前記セパレータが多孔質膜であり、前記セパレータの孔内及び表面は、ゲル状の電解液を含有していることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記ゲル状の電解液が、電解液含浸型高分子電解質であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 前記電解液含浸型高分子電解質を構成する高分子化合物が、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリビニレンカーボネート及びポリエチレンオキサイドのうちの少なくとも一種であることを特徴とする請求項2記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 前記セパレータが、微孔性高分子フィルムであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 前記セパレータが、不織布であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 前記セパレータの厚さが、20～100μmの間であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 前記セパレータの空孔率が、30%以上であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウムを電極活物質として用いるリチウム二次電池に係り、特に、正極と負極とを分離するセパレータに改良を施したリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、移動体通信機、ノートブック型パソコン、パームトップ型パソコン、一体型ビデオカメラ、ポータブルCD(MD)プレーヤー、コードレス電話等の電子機器の小形化、軽量化を図る上で、これらの電子機器の電源として、二次電池の高容量化が要望されている。このような二次電池として注目を集めているのがリチウム二次電池である。このリチウム二次電池は、従来、一次電池に使用されてきたリチウムを二次電池の電極活物質として用いたものであり、小形化、軽量化に適した電池として優れた特性を有している。

【0003】 特に、特開昭62-90863号公報において提案されているような、リチウムイオンをドープ・脱ドープできる炭素質材料を用いた非水系二次電池は、

負極にリチウム金属又はその合金を使用した二次電池に比べて、安全性の点で格段に優れており、単セルの電圧が高く、高エネルギー密度を得られることから注目されている。

【0004】 このような非水系二次電池においては、大電流を取り出す上で、非水系電解液のイオン伝導性が低いために、水系二次電池と比べて、電極面積を大きくする必要がある。このため、通常の非水系二次電池においては、正負極が、これら両極を分離するためのセパレータを介して渦巻状に巻回され、コイル状に構成されている。したがって、両極間に介在するセパレータの占める体積は、活物質当たりにすると大きくなる。

【0005】 このセパレータは、正極と負極とを接触させないように隔離するだけでなく、電解液を保持し、電気化学反応に関与するイオンの移動を速やかに行なわせる機能を有することが必要となる。ここで、現在実用化されている小型二次電池におけるセパレータは、その微視的構造から次の2種類に大別することができる。すなわち、一つの種類は、ポリプロピレンやポリエチレンを始めとするポリオレフィンの高分子化合物シートに多数の穴を開け、空孔率を25%以上にした微孔性フィルムによるものである。他の一種は、ポリオレフィン、ポリアミド、ナイロン等の高分子化合物の繊維状の構造が3次元状に絡まった構造を有する不織布によるものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、上記のようなリチウム二次電池において、電池容量を高めるためには、活物質当たりのセパレータ占有体積比率を小さくする必要がある。しかし、セパレータを薄くし、該体積比率を小さくしようとすると、セパレータに含有可能な電解液量が少なくなる。このため、充放電を繰り返すと、セパレータ面内の電解液の均一性が損なわれやすく、充放電サイクル性能の低下を招く可能性がある。特に、電解液が不足したセパレータ部分では、内部抵抗が増大するので、放電性能が低下する。このような現象が充放電サイクルで繰り返されると、電池内での活物質の使われ方の不均一性がさらに顕著となり、充放電サイクル性能が低下する。

【0007】 本発明は、上記のような従来技術の問題点を解決するために提案されたものであり、その目的は、充放電の繰り返しによる電池性能の低下を防止でき、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するために、本発明は、リチウム、リチウム合金又はリチウムイオンを吸収・放出する化合物からなる負極と、リチウム複合酸化物粉末を活物質とする正極と、前記正極及び前記負極の間に介在する正負極分離用のセパレータと、

3
非水溶媒にイオン解離性のリチウム塩を溶解した電解液とを、電池容器内に収容したリチウム二次電池において、以下のような技術的特徴を有する。

【0009】すなわち、請求項1記載の発明は、前記セパレータが多孔質膜であり、前記セパレータの孔内及び表面は、ゲル状の電解液を含有していることを特徴とする。以上のような請求項1記載の発明では、ゲル状の電解液が多孔質膜のセパレータの孔内及び表面に存在するので、電解液が固定化される。このため、セパレータ面内での電解液の分布の不均一はなくなり、充放電の繰り返しによる電解液の不足領域の発生が防止されるため、充放電サイクル特性が向上する。

【0010】請求項2記載の発明は、請求項1記載のリチウム二次電池において、前記ゲル状の電解液が、電解液含浸型高分子電解質であることを特徴とする。以上のような請求項2記載の発明では、多孔質膜のセパレータの孔内及び表面に、電解液含浸型高分子電解質が存在するので、充電時に発生する樹枝状リチウムによる内部ショートが防止されるとともに、電解液を保持して高い導電性を確保でき、充放電サイクル特性が向上する。

【0011】請求項3記載の発明は、請求項2記載のリチウム二次電池において、前記電解液含浸型高分子電解質を構成する高分子化合物が、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリビニレンカーボネート及びポリエチレンオキサイドのうちの少なくとも一種であることを特徴とする。以上のような請求項3記載の発明では、上記の高分子化合物は、高分子のマトリックスの中に非水溶媒とイオン解離性のリチウム塩を強固に捕捉することができるため、電解液を保持して高い導電性を確保でき、充放電サイクル特性が向上する。

【0012】請求項4記載の発明は、請求項1～3のいずれか1項に記載の記載のリチウム二次電池において、前記セパレータが、微孔性高分子フィルムであることを特徴とする。以上のような請求項4記載の発明では、微孔性高分子フィルムのセパレータは、その孔内および表面にゲル状の電解液を強固に保持し、高い導電性を確保することができるので、充放電サイクル特性が向上する。

【0013】請求項5記載の発明は、請求項1～3のいずれか1項に記載のリチウム二次電池において、前記セパレータが、不織布であることを特徴とする。以上のような請求項5記載の発明では、不織布のセパレータは、その3次元状に絡まった構造を有する孔内にゲル状の電解液を強固に保持し、高い導電性を確保することができるので、充放電サイクル特性が向上する。

【0014】請求項6記載の発明は、請求項1～5のいずれか1項に記載のリチウム二次電池において、前記セパレータの厚さが、20～100μmの間であることを特徴とする。以上のような請求項6記載の発明では、厚さが20μm以上なので、樹枝状リチウムによる内部シ

ヨートを防ぐことができ、100μm以下なので、セパレータが厚くなり過ぎず、正負極の充填量不足がもたらすエネルギー密度の低下を防ぐことができる。

【0015】請求項7に記載の発明は、請求項1～6のいずれか1項に記載のリチウム二次電池において、前記セパレータの空孔率が、30%以上であることを特徴とする。以上のような請求項7記載の発明では、空孔率が30%以上なので、電解液を確実に保持できるとともに、電気化学反応に関与するイオンの移動を速やかに行なわせることができる。

【0016】

【発明の実施の形態】請求項1～7記載の発明に対応する実施の形態を以下に説明する。

【0017】[1. 実施の形態の構成] まず、本実施の形態の構成は次の通りである。すなわち、図1に示すように、金属薄膜の片面あるいは両面に、電極活性物質及びバインダーを接着することにより、正極4及び負極6が作成されている。この正極4及び負極6は、セパレータ5を介して巻回され、電極群3としてのコイル状物が構成されている。コイル状物は、非水系電解質溶液を収容した円筒型の容器1内に挿入され、該電解質溶液が含浸されている。そして、容器1は、封口板8によって封口されている。なお、図中の容器1の底面側が負極端子であり、上部の9が正極端子である。このようなリチウム二次電池を構成する正極4、負極6、電解質溶液及びセパレータ5について、以下に詳説する。

【0018】1-1. 正極の構造
正極は、集電体としてのアルミニウム、ニッケル、SUS等の金属薄膜に、正極活性物質及びバインダーを接着したものであり、正極活性物質及びバインダーの膜厚は、片面当たり30～300μm、好ましくは70～130μmとする。そして、正極活性物質としては、リチウムイオンを脱ドープし、かつドープできるものであればよく、具体的には、以下のようものが挙げられる。

【0019】①リチウムコバルト酸化物

例えば、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ である。ただし、MはA1、In、Snの中から選ばれた少なくとも1種の金属とし、 $0 < X \leq 1$ 、 $0.5 < Y \leq 1$ 、 $Z \leq 0.1$ とする。また、 Li_xCoO_2 ($0 < X \leq 1$)、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ ($0 < X \leq 1$ 、 $Y+Z=1$) でもよい。

②リチウムニッケル酸化物

例えば、 Li_xNiO_2 ($0 < X \leq 1$) である。

③リチウムマンガン酸化物

例えば、 Li_xMnO_2 ($0 < X \leq 1$) である。

④リチウムクロム酸化物

例えば、 $\text{Li}_x\text{Cr}_3\text{O}_8$ ($0 < X \leq 1$) である。

⑤リチウムバナジウム酸化物

例えば、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 < X \leq 1$) である。

⑥リチウムモリブデン酸化物

例えば、 Li_xMoO_3 ($0 < X \leq 1$) である。

⑦リチウムチタン酸化物

例えば、 $\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ である。

なお、上記の酸化物のうち、好ましいのは①リチウムコバルト酸化物、②リチウムニッケル酸化物、③リチウムマンガン酸化物である。

【0020】2-2. 負極の構造

負極は、集電体としての銅、ニッケル、SUS等の金属薄膜に、負極活性物質及びバインダーを接着したものであり、負極活性物質及びバインダーの膜厚は、片面当たり 60~750 μm、好ましくは 140~400 μm とする。

【0021】また、負極活性物質としての炭素質材料は、リチウムイオンを脱ドープし、かつドープできるものであればよく、例えば、グラファイト、熱分解炭素、ピッチコーケス、ニードルコーケス、石油コーケス等を用いることができる。

【0022】3-3. 電解質の成分

非水系電解質溶液は、まず、電解質としては、例えば、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiB_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 等のリチウム塩のいずれか 1 種又は 2 種以上を混合したものが使用できる。また、溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、スルホラン、アセトニトリル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル等のいずれか 1 種又は 2 種以上を混合したものが使用できる。

【0023】4-4. セパレータの構造

セパレータとしては、多孔質膜の孔内及び表面にゲル状の電解液を含有させたものを使用する。このセパレータの作製方法の一例としては、ポリエチレンの微孔性高分子フィルムを電解液含浸型高分子電解質であるポリエチレンオキサイドの溶液に浸漬させた後、溶剤を蒸発させる方法がある。また、他の一例としては、加圧しながら微孔性高分子フィルム表面にポリエチレンオキサイド膜を塗布する方法がある。但し、セパレータの作成方法は、上記の例に特に限定されるものではない。

【0024】[2. 実施の形態の作用効果] 以上のような構成を有する本実施の形態の作用効果は以下の通りである。すなわち、多孔質膜セパレータの孔内及び表面に、ゲル状の電解液が存在しているので、電解液が固定化される。従って、セパレータ面内の電解液分布の不均一はなくなり、充放電の繰り返しによる電解液の不足領域の発生が防止されるため、充放電サイクル特性が向上する。

【0025】そして、ゲル状の電解液として電解液含浸型高分子電解質を用いた場合には、充電時に発生する樹枝状リチウムによる内部ショートを防ぐことができると

ともに、電解液を保持し、高い導電性を確保できるため、充放電サイクル特性が向上する。

【0026】また、電解液含浸型高分子電解質としてポリエチレンオキサイドを用いた場合には、高分子のマトリックスの中に非水溶媒とイオン解離性のリチウム塩を強固に捕捉することができるため、電解液を保持し、高い導電性を確保でき、充放電サイクル特性が向上する。

【0027】さらに、セパレータとして微孔性高分子フィルムを用いた場合には、その孔内および表面にゲル状の電解液を強固に保持し、高い導電性を確保できるため、充放電サイクル特性が向上する。

【0028】[3. 他の実施の形態] 本発明は、上記のような実施の形態に限定されるものではない。例えば、セパレータとして不織布を用いることも可能であり、この場合には、その 3 次元状に絡まった構造を有する孔内にゲル状の電解液を強固に保持し、高い導電性を確保できるため、充放電サイクル特性が向上する。

【0029】また、セパレータの厚さを 20~100 μm に限定することも可能である。かかる場合には、セパレータの厚さが 20 μm 以上であるため、樹枝状リチウムによる内部ショートを防ぐことができ、100 μm 以下であるため、セパレータが厚くなり過ぎず、正負極の充填量不足がもたらすエネルギー密度の低下を防ぐことができる。

【0030】さらに、セパレータの空孔率を 30% 以上に限定することも可能である。かかる場合には、電解液を確実に保持できるとともに、電気化学反応に関与するイオンの移動を速やかに行なわせることができる。

【0031】

30 【実施例】本発明の代表的な実施例を、比較例との対比によって具体的に説明する。なお、図2は、第1~8実施例及び第1~5比較例の一覧表である。

【0032】(1) 基本実施例

第1~8実施例、第1~5比較例の基本となる実施例の構成を、正極、負極、セパレータ及び電解液に分けて、それぞれ説明する。なお、正極、負極及びセパレータを巻回し、電解液とともに容器に収容することによりリチウム二次電池を構成する点は、上記の実施の形態において説明した通りである。

40 【0033】①正極

活物質 LiCoO_2 に対して、5% の炭素系導電性フィラーを加えてなるコンパウンドに、ポリビニリデンフルオライドの 5% DMF 溶液を加えて懸濁液とし、これをアルミニウム箔の片面に均一に塗布して作成した。塗膜の厚さは 116 μm である。このようにして作成した 2 枚の正極を金属箔面側で重ね合わせ、232 μm の 1 枚の正極として使用する。

【0034】②負極

活物質として真比重 2.3 の炭素質材料を平均粒径 10 μm 前後に粉碎したものの、ポリビニリデンフルオライ

ドの5%DMF溶液を加えて懸濁液とし、これを銅箔の片面に均一に塗布して作成した。塗膜の厚さは139μmである。このようにして作成した2枚の負極を金属箔面側で重ね合わせ、278μmの1枚の負極として使用する。

【0035】③セパレータ

厚さ30μmのポリエチレン製微孔フィルムを、LiClO₄を10重量%含むポリエチレンオキサイドの10%DMF溶液に浸漬させて加熱し、十分に含浸させた後、このフィルムを取り出して溶剤を蒸発させることにより作成した。

④電解液

0.6mol/LのLiBF₄-プロピレンカーボネート溶液を使用した。

【0036】(2) 第1~8実施例

以上の基本実施例の一部を変更したものとして、比較試験に用いた第1~8実施例を以下に説明する。

【0037】①第1実施例

第1実施例は、多孔質膜セパレータとして厚さ30μm、空孔率50%のポリエチレン製微孔フィルムを用いた。まず、重量平均分子量6万のポリエチレンオキサイド20重量部をジメチルホルムアミド90重量部に溶解させ、さらに、その溶液にLiClO₄10重量部を加えて加熱下で溶解させた。この溶液に上記ポリエチレン製微孔フィルムを浸漬して十分に含浸させた後、このフィルムを取り出して溶剤を蒸発させることにより、多孔質膜の孔内および表面にゲル状の電解液を含有したセパレータを作成した。なお、セパレータ以外は、上記の実施例と同様な方法で円筒型のリチウム二次電池(A)を作成した。

【0038】②第2実施例

電解液含浸型高分子電解質を構成する高分子化合物を、ポリアクリロニトリルとした以外は、第1実施例と同様な方法で円筒型のリチウム二次電池(B)を作成した。

③第3実施例

電解液含浸型高分子電解質を構成する高分子化合物を、ポリメタクリル酸メチルとした以外は、第1実施例と同様な方法で円筒型のリチウム二次電池(C)を作成した。

【0039】④第4実施例

電解液含浸型高分子電解質を構成する高分子化合物を、ポリビニレンカーボネートとした以外は、第1実施例と同様な方法で円筒型のリチウム二次電池(D)を作成した。

【0040】⑤第5実施例

多孔質膜セパレータとして厚さ50μm、空孔率60%のポリアミド不織布を用いたこと以外は、第1実施例と同様な方法で円筒型のリチウム二次電池(E)を作成した。

⑥第6実施例

多孔質膜セパレータとして厚さ50μm、空孔率60%のポリアミド不織布を用い、電解液含浸型高分子電解質を構成する高分子化合物を、ポリアクリロニトリルとした以外は、第1実施例と同様な方法で円筒型のリチウム二次電池(F)を作成した。

⑦第7実施例

多孔質膜セパレータとして厚さ50μm、空孔率60%のポリアミド不織布を用い、電解液含浸型高分子電解質を構成する高分子化合物を、ポリメタクリル酸メチルとした以外は、第1実施例と同様な方法で円筒型のリチウム二次電池(G)を作成した。

⑧第8実施例

多孔質膜セパレータとして厚さ50μm、空孔率60%のポリアミド不織布を用い、電解液含浸型高分子電解質を構成する高分子化合物を、ポリビニレンカーボネートとした以外は、第1実施例と同様な方法で円筒型のリチウム二次電池(H)を作成した。

【0041】(3) 第1~5比較例

上記の第1~8実施例との比較試験に用いた第1~5比較例を、以下に説明する。

【0042】①第1比較例

ゲル状の電解液を用いていないこと以外は、上記の第1実施例と同様な方法で円筒型のリチウム二次電池(a)を作成した。

②第2比較例

ゲル状の電解液を用いていないこと、セパレータとして厚さ50μm、空孔率60%のポリアミド不織布を用いたこと以外は、上記の第1実施例と同様な方法で円筒型のリチウム二次電池(b)を作成した。

【0043】③第3比較例

セパレータの厚さを10μmとした以外は、上記第1実施例と同様な方法で円筒型のリチウム二次電池(c)を作成した。

④第4比較例

セパレータの厚さを200μmとした以外は、上記第1実施例と同様な方法で円筒型のリチウム二次電池(d)を作成した。

⑤第5比較例

セパレータの空孔率を20%とした以外は、上記第1実施例と同様な方法で円筒型のリチウム二次電池(e)を作成した。

【0044】(4) 比較試験

以上の13個の円筒型のリチウム二次電池(第1~8実施例; A~H、第1~5比較例; a~e)に対し、充電を4.2Vまで定電流400mAで行った後、さらに4.2Vの定電圧でトータル3時間を行い、3.0Vまで400mAで放電する充放電を繰り返し行った。そして、各電池の各サイクルでの放電容量を測定した。このような充放電サイクル数に応じた放電容量の変化を、図50のグラフに示す。さらに、1サイクル目の放電容量を

100とし、各サイクルでの容量を放電容量維持率(%)として算出した。このような各電池の500サイクルでの放電容量維持率を図2の表に示す。上記の図2及び図3より明らかのように、第1～8実施例A～Hによれば、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を構成することができる。

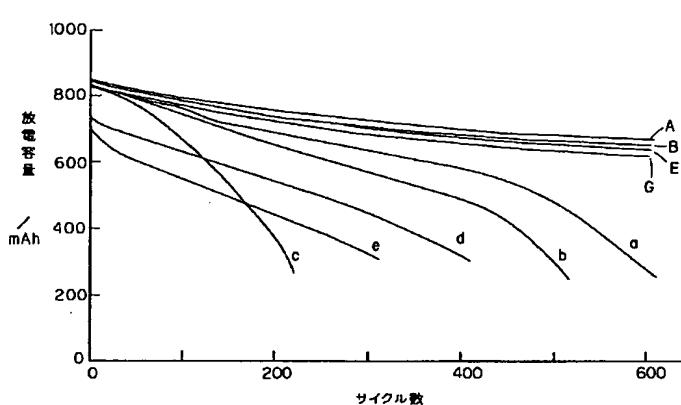
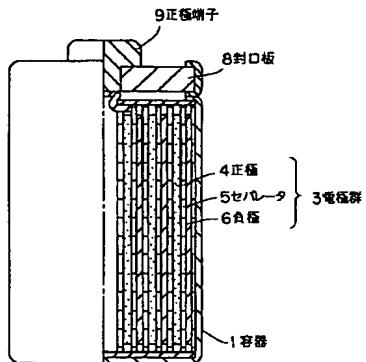
【0045】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、充放電の繰り返しによる電池性能の低下を防止でき、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のリチウム二次電池の実施の形態を示す部分断面図である。

【図1】



【図3】

【図2】本発明のリチウム二次電池の第1～8実施例及び第1～5比較例の組成及び放電容量維持率を示す図表である。

【図3】本発明のリチウム二次電池の第1～8実施例及び第1～5比較例の充放電サイクルと放電容量との関係を示す特性図である。

【符号の説明】

- 1 … 容器
- 3 … 電極群
- 4 … 正極
- 5 … セパレータ
- 6 … 負極
- 8 … 封口板
- 9 … 正極端子

【図2】

	多孔質膜セバーラーク			高分子化合物	電池	500サイクルでの放電容量維持率(%)
	種類	厚さ(μm)	空孔率(%)			
第1実施例	ポリエチレン 微孔フィルム	30	50	ポリエチレン オキサイド	A	85
第2実施例	"	"	"	ポリアクリロ ニトリル	B	84
第3実施例	"	"	"	ポリメタクリル 酸メチル	C	82
第4実施例	"	"	"	ポリビニレン カーボネート	D	80
第5実施例	ポリアミド 不織布	50	60	ポリエチレン オキサイド	E	82
第6実施例	"	"	"	ポリアクリロ ニトリル	F	82
第7実施例	"	"	"	ポリメタクリル 酸メチル	G	79
第8実施例	"	"	"	ポリビニレン カーボネート	H	76
第1比較例	ポリエチレン 微孔フィルム	30	50	_____	a	58
第2比較例	ポリアミド 不織布	50	60	_____	b	35
第3比較例	ポリエチレン 微孔フィルム	10	50	ポリエチレン オキサイド	c	
第4比較例	ポリエチレン 微孔フィルム	200	50	ポリエチレン オキサイド	d	
第5比較例	ポリエチレン 微孔フィルム	30	20	ポリエチレン オキサイド	e	